

RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP2000178405
Publication date: 2000-06-27
Inventor(s): YASUDA MINORU; KISHIMOTO AKIHIKO; SATO HIROSHI
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP2000178405 (JP00178405)
Application Number: JP19990286548 19991007
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L55/02 ; C08L25/12 ; C08L51/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having excellent moldability, color tone, balance of impact strength and rigidity, etc., by mixing a vinyl copolymer with a graft copolymer having a water content within a specific range at a specific mixing ratio.

SOLUTION: The objective composition contains (A) 10-95 pts.wt. of a vinyl copolymer and (B) 90-5 pts.wt. of a graft copolymer having a water content of 5-60 wt.% at the time of mixing to the component A. Preferably, the component A is produced by polymerizing 20-100 wt.% of an aromatic vinyl monomer, 0-60 wt.% of a vinyl cyanide monomer, 0-80 wt.% of an unsaturated carboxylic acid alkyl ester monomer, etc., and the component B is produced by the graft polymerization of 95-20 pts.wt. of a monomer mixture composed of 10-100 wt.% of an aromatic vinyl monomer, 0-50 wt.% of a vinyl cyanide monomer, 0-80 wt.% of an unsaturated carboxylic acid alkyl ester monomer, etc., in the presence of 5-80 pts.wt. of a rubbery polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178405

(P2000-178405A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 55/02

C 0 8 L 55/02

25/12

25/12

51/04

51/04

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-286548

(22) 出願日

平成11年10月7日 (1999.10.7)

(31) 優先権主張番号

特願平10-285590

(32) 優先日

平成10年10月7日 (1998.10.7)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 安田 稔

千葉県市原市千種海岸2番1東レ株式会社

千葉工場内

(72) 発明者 岸本 彰彦

千葉県市原市千種海岸2番1東レ株式会社

千葉工場内

(72) 発明者 佐藤 宏

千葉県市原市千種海岸2番1東レ株式会社

千葉工場内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】色調、外観、耐衝撃性等物性バランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】溶融状態のビニル系共重合体と特定の水分率のグラフト共重合体を混合し、押し出し機から当該水分を除去することによりビニル系共重合体中の未反応単量体を効率よく除去し、色調、外観、耐衝撃性等物性バランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビニル系共重合体(A) 10～95重量部およびグラフト共重合体(B) 90～5重量部からなる樹脂組成物において、ビニル系共重合体(A)と混合するときのグラフト共重合体(B)の水分率が5重量%以上60重量%以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】ビニル系共重合体(A) 10～95重量部およびゴム状重合体にビニル系単量体を共重合したグラフト共重合体(B) 90～5重量部からなる熱可塑性樹脂組成物において、ビニル系共重合体(A)と混合するときのグラフト共重合体(B)の水分率が5重量%以上60重量%以下であることを特徴とする耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項3】未反応単量体の含有量が2000ppm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】ビニル系共重合体(A)が、芳香族ビニル系単量体20～100重量%、シアン化ビニル系単量体0～60重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0～80重量%及びこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0～60重量%からなるビニル系単量体混合物を重合して得られたものであり、かつグラフト共重合体(B)が、ゴム状重合体5～80重量部の存在下に芳香族ビニル系単量体10～100重量%、シアン化ビニル系単量体0～50重量%および不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0～80重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0～60重量%からなる単量体混合物95～20重量部をグラフト重合して得られるものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】グラフト共重合体(B)のゴム状重合体がジエン系ゴムである請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】ビニル系共重合体(A)がスチレン-アクリロニトリル共重合体であり、グラフト共重合体(B)がゴム状重合体にスチレン-アクリロニトリルをグラフト重合させたグラフト共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】ビニル系共重合体(A)が芳香族ビニル系単量体5～70重量%、シアン化ビニル系単量体0～35重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体30～95重量%及びこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0～50重量%からなるビニル系単量体混合物を連続塊状重合して得られた溶融状態のビニル系共重合体であり、グラフト共重合体(B)が、ゴム状重合体5～80重量部の存在下に芳香族ビニル系単量体5～70重量%、シアン化ビニル系単量体0～35重量%および不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体30～95重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0～50重量%からなる単量体混合物95～20重量部を乳化グラフト重合して得られるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透明性を有する耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項8】ビニル系共重合体(A)とゴム状重合体との屈折率の差が0.03以内である請求項2～3、7のいずれかに記載の透明性を有する耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項9】グラフト共重合体(B)を構成するグラフト成分とゴム状重合体との屈折率の差が0.03以内である請求項2～3、7～8のいずれかに記載の透明性を有する耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項10】連続塊状重合せしめて得られる溶融状態のビニル系共重合体(A) 10～95重量部と、乳化グラフト重合法で重合させた後、無機塩もしくは無機酸によって凝固せしめて得られるグラフト共重合体(B) 90～5重量部を押出し装置に連続的に供給し、混合する樹脂組成物の製造方法において、ビニル系共重合体(A)と混合するときのグラフト共重合体(B)の水分率が5重量%以上60重量%以下であり、かつビニル系共重合体(A)とグラフト共重合体(B)を混合して、水分を除去することを特徴とする請求項1、3いずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】少なくとも芳香族ビニル系単量体を含むビニル系単量体混合物を連続塊状重合せしめて得られる溶融状態のビニル系共重合体(A) 10～95重量部と、ゴム状重合体存在下少なくとも芳香族ビニル系単量体を含むビニル系単量体混合物を乳化グラフト重合法で重合させた後、無機塩もしくは無機酸によって凝固せしめて得られるグラフト共重合体(B) 90～5重量部を押出し装置に連続的に供給し、混合する耐衝撃性樹脂組成物の製造方法において、ビニル系共重合体(A)と混合するときのグラフト共重合体(B)の水分率が5重量%以上60重量%以下であり、かつビニル系共重合体(A)とグラフト共重合体(B)を混合して、水分を除去することを特徴とする請求項2～9記載のいずれかに記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】ビニル系共重合体(A)の連続塊状重合の脱モノマー工程もしくは脱モノマー工程以降でビニル系共重合体(A)にグラフト共重合体(B)を添加し、混合することを特徴とする請求項10～11いずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項13】ビニル系共重合体(A)の連続塊状重合の脱モノマー工程がベント付きの単軸または二軸の押出機であり、グラフト共重合体(B)の連続添加装置が共重合体(A)の脱モノマー押出機に接続した単軸または二軸の押出機であることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビニル系共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)からなる樹脂組成

物、特にビニル系共重合体(A)およびゴム状重合体にビニル系単量体を共重合したグラフト共重合体(B)からなる耐衝撃性樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、成形性、色調および耐衝撃性と剛性との物性バランスなどに優れた耐衝撃性樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ABSおよびハイインパクトポリスチレンに代表されるゴム成分を配合した耐衝撃性樹脂は、各種物性と成形加工性とのバランスに優れた樹脂であり、自動車部品、電気機器部品および事務機器部品などの広範囲な用途で使用されている。

【0003】これらのゴム成分配合耐衝撃性樹脂は、十分な機械物性を発現させるためにはゴム成分にグラフト重合をさせる必要があり、製造方法としては従来乳化グラフト重合でおこなわれている。しかし、乳化重合法は工程が多く、かつ副原料が多いためコスト高になり、しかも排水処理が必要になるなどの問題を有している。したがって、かかる乳化重合の問題点を少なくするために、乳化グラフト重合した高ゴム含有重合体とゴムを含まない懸濁重合や連続塊状重合により得られた重合体を溶融ブレンドする方法が開発され(高分子学会編「ABS樹脂」)、さらには、直接ゴムを含んだ耐衝撃性樹脂を連続塊状重合するプロセスも実用化されている(例えば、特公昭47-14136号公報、特公昭49-26711号公報、化学工学53(6)423~426(1989)など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、乳化グラフト重合した高ゴム含有重合体とゴムを含まない連続塊状重合法あるいは懸濁重合により得られた重合体を各々単離重合体として得た後、溶融ブレンドする方法は、比較的スムーズに物性をコントロールできる利点を有しているが、溶融ブレンド時に熱履歴をさらに受けるため色調が十分でなく、耐衝撃性と剛性との物性バランスが十分でないという欠点がある。特に単にブレンドした場合、ゴム含有重合体の分散が不十分となり、耐衝撃性が不十分となりやすい。一方、直接ゴムを含んだ耐衝撃性樹脂を連続塊状重合法により製造する方法は、工程および副原料が少なく、また排水処理が不要であるという点で最も優れるが、塊状重合におけるグラフト重合反応の制御が難しく、また、ゴム成分が熱履歴をより多く受けるため色調及び衝撃性が十分でないという欠点がある。

【0005】また、製品安全の観点からABS樹脂の未反応単量体を減らすことが必要となってきたが、従来の技術では限界がありプロセスを変えようすると多大な設備投資が必要となるため、より効率的な除去方法の開発が必要となっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ビニル系共重

合体(A)10~95重量部およびグラフト共重合体(B)90~5重量部からなる樹脂組成物において、ビニル系共重合体(A)と混合するときのグラフト共重合体(B)の水分率が5重量%以上60重量%以下であることを特徴とする樹脂組成物およびその製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いるグラフト共重合体(B)としては、ゴム状重合体にビニル系単量体を共重合したグラフト共重合体が好ましい。

【0008】本発明で用いるビニル系共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成するビニル系単量体混合物は、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体から選ばれた少なくとも1種のビニル系単量体であることが好ましく、芳香族ビニル系単量体を必須成分とする単量体混合物が特に好ましく用いられる。

【0009】本発明で用いるビニル系共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成する芳香族ビニル系単量体とは重合可能な二重結合を有する芳香族化合物であり、具体例として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、プロピルスチレン、ブチルスチレンおよびシクロヘキシルスチレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニルは、1種または2種以上の混合物で使用される。これら芳香族ビニル系単量体のうち、スチレンおよび α -メチルスチレンが特に好ましく用いられる。

【0010】本発明で用いるビニル系共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成するシアン化ビニル系単量体とは、重合可能な二重結合およびシアノ基を有する化合物であり、具体例として、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられる。これらのシアン化ビニル系単量体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらシアン化ビニル系単量体のうち、アクリロニトリルが特に好ましく用いられる。

【0011】本発明で用いるビニル系共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成する不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体とは、重合可能な二重結合およびカルボキシル基を有するビニル系カルボン酸のアルキルエステル化合物であり、一般的には α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステルが用いられることが多い。なかでもアクリル酸アルキルエステル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル系単量体などが挙げられる。エステル結合しているアルキル基はメチル基、エチル基、ブチル基などのほか、グリシジル基、ヒドロキシアルキル基等の官能基を有するものでもよい。具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリ

ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これら不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体のうち、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、具体的にはメタクリル酸メチルが特に好ましく用いられる。

【0012】本発明で用いるビニル系共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成するその他のビニル系単量体とはたとえばN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、メチル置換N-フェニルマレイミド、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。なかでもN-フェニルマレイミドが特に好ましく用いられる。

【0013】本発明で用いるグラフト共重合体(B)を構成するゴム状重合体とは、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体例としては、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソブレン、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ(エチレン-イソブチレン)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)などが挙げられる。これらのゴム状重合体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム状重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが特に好ましく用いられる。

【0014】本発明で用いるビニル系共重合体(A)の好ましい例として、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体などが挙げられ、なかでもスチレン-アクリロニトリル共重合体が特に好ましく用いられる。

【0015】本発明で用いるグラフト共重合体(B)の好ましい例として、ポリブタジエンのステレングラフト共重合体、ポリ(ブタジエン-スチレン)のステレングラフト共重合体、ポリブタジエンのステレン-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリ(ブタジエン-スチレン)のステレン-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)のステレン-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリブタジエンのステレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチルグラフト共重合体、ポリ(エチレン-プロピレン)のステレン-アクリロニトリルグラフト共重合体などが挙げられる。

【0016】更本発明の樹脂組成物においては、透明性を有する樹脂組成物であってもよい。特に限定されるものではないが、透明性を有する樹脂組成物の場合、透明性の指標であるヘイズ値が0~15%であることが好ましく、0~13%であることがより好ましい。この場合、ヘイズ値の測定方法は実施例に記載の通りである(注:ただし、ヘイズ値はサンプルの形状や厚み等に依存するため、特定条件下での比較しかできない)。

【0017】なお、透明性を有する耐衝撃性樹脂組成物の場合、ビニル系共重合体(A)の特に好ましい例としては、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、グラフト共重合体(B)の特に好ましい例としてはポリブタジエンのステレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチルグラフト共重合体などが挙げられる。

【0018】なかでも特にビニル系共重合体(A)の各単量体の使用割合は、得られる樹脂組成物の機械的強度、色調および成形性の観点から、芳香族ビニル系単量体20~100重量%、シアン化ビニル系単量体0~60重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0~80重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~60重量%とすることが好ましく、より好ましくは芳香族ビニル系単量体30~100重量%、シアン化ビニル系単量体0~50重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0~70重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~50重量%であり、さらに好ましくは芳香族ビニル系単量体60~100重量%、シアン化ビニル系単量体10~40重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0~60重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~40重量%である。

【0019】ただし、透明性を有する樹脂組成物の場合、ビニル系共重合体(A)の屈折率が実質的にゴム状重合体と合致するようにビニル系共重合体(A)の各単量体の使用割合を調整することが好ましい。具体的な範囲としてはビニル系共重合体(A)とゴム状重合体の屈折率の差を0.03以下に抑えることが好ましい。さらに0.01以下に抑えることがさらに好ましい。また、グラフト共重合体(B)を構成するグラフト成分とゴム状重合体との屈折率の差を0.03以内、特に0.01以内とすることが好ましい。

【0020】具体的には透明性を有する樹脂組成物に用いる場合のビニル系共重合体(A)の各単量体の使用割合は、芳香族ビニル系単量体5~70重量%、シアン化ビニル系単量体0~35重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体30~95重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~50重量%とすることが好ましく、より好ましくは芳香族ビニル系単量体5~55重量%、シアン化ビニル系単量体0~25重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体45~95重量%およびこれらと共重合可能なその他のビ

ニル系単量体0~40重量%である。

【0021】本発明で用いられる溶融状態のビニル系共重合体(A)を製造する工程として連続塊状重合方法が好ましく用いられる。芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体からなる単量体混合物を連続塊状重合させるにあたってはその方法に制限はなく、どのような連続塊状重合法も採用可能である。

【0022】例えば、重合槽で重合した後、脱単量体(脱揮)する方法などが知られている。重合槽としては、各種の攪拌翼、たとえばパドル翼、タービン翼、プロペラ翼、ブルマー翼、多段翼、アンカー翼、マックスブレンッド翼、ダブルヘリカル翼、などを有する混合タイプの重合槽、または各種の塔式の反応器などが使用できる。さらにまた、多管反応器、ニーダー式反応器、二軸押出機などを重合反応器として使用することもできる(高分子製造プロセスのアセスメント10「耐衝撃性ポリスチレンのアセスメント」：高分子学会、1989年1月26日など)。これら重合槽類(反応器)は、1基(槽)または、2基(槽)以上で使用され、また必要に応じて2種類以上の反応器を組み合わせても使用される。

【0023】これらの重合槽または反応器で重合したビニル系共重合体(A)の反応混合物は、通常、単量体その他の揮発成分を含有しており、除去する必要がある。本発明では未反応単量体を除去する方法として、ベントを有する一軸または二軸の押出機で加熱下常圧または減圧でベント穴より揮発成分を除去するのが好ましい。ただし、該押出し装置へ供給する前に遠心型などのプレートフィン型加熱器をドラムに内蔵する蒸発器で揮発成分を除去する方法、遠心型などの薄膜蒸発器で揮発成分を除去する方法、多管式熱交換器を用いて余熱、発泡して真空槽へフラッシュして揮発成分を除去する方法など、いずれの方法も使用できる。

【0024】ビニル系共重合体(A)の連続塊状重合は、開始剤を使用せずに熱重合することも、開始剤を用いて開始剤重合することも、さらに熱重合と開始剤重合を併用することも可能である。開始剤としては、過酸化物質またはアゾ系化合物などが用いられる。

【0025】過酸化物質の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、トールブチルハイドロパーオキサイド、トールブチルクミルパーオキサイド、トールブチルパーオキシアセテート、トールブチルパーオキシベンゾエート、トールブチルパーオキシイソプロピルカルボネート、ジトールブチルパーオキサイド、トールブチルパーオクテート、1,1-ビス(トールブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(トールブチルパー

オキシ)シクロヘキサン、トールブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。なかでもクメンハイドロパーオキサイドおよび1,1-ビス(トールブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが特に好ましく用いられる。アゾ系化合物の具体例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-2,4ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2-シアノ-2-アロピルアゾホルムアミド、1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、1-トールブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2-トールブチルアゾ-2-シアノブタン、2-トールブチルアゾ-2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタンなどが挙げられる。これらの開始剤を使用する場合、1種または2種以上を併用して使用される。なかでも1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリルが特に好ましく用いられる。

【0026】本発明で用いるビニル系共重合体(A)の重合度調節を目的として、メルカプタン、テルペンなどの連鎖移動剤を使用することも可能であり、その具体例として、n-オクチルメルカプタン、トードデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、テルピノレンなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤を使用する場合、1種または2種以上を併用して使用される。なかでも特にn-オクチルメルカプタン、トードデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。

【0027】本発明で用いるビニル系共重合体(A)は連続塊状重合法で製造されるのであるが、少量(例えば20重量%以下)の溶媒を使用して重合することも可能であり、本発明の範囲に含まれる。

【0028】本発明で用いられるもう一方の構成成分であるグラフト共重合体(B)は、ゴム状重合体に、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体からなる単量体混合物を乳化グラフト重合反応せしめた共重合体であることが好ましいが、全量がグラフトしている必要はなく、通常はグラフトしていない共重合体との混合物として得られたものを使用する。

【0029】グラフト共重合体(B)のグラフト率に制限はないが、好ましくは5~150%、より好ましくは10~100%のものが使用される。ここでいうグラフト率とは、グラフト共重合体(B)を乾燥した後、アセトンで溶解し、不溶物を単離、秤量し、以下の式で求める。グラフト率(%)=(アセトン不溶分-ゴム状重合体重量)/ゴム状重合体重量×100グラフト共重合体(B)中

のゴム状重合体の割合は、得られる樹脂組成物の機械的強度、色調および成形性の観点から5~80重量部が好ましく、より好ましくは20~70重量部である。グラフト共重合体(B)のゴム状重合体以外の各単量体の使用割合は、芳香族ビニル系単量体10~100重量%、シアン化ビニル系単量体0~50重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0~80重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~60重量%が好ましく、さらに好ましくは芳香族ビニル系単量体60~100重量%、シアン化ビニル系単量体10~40重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体0~60重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~40重量%である。

【0030】なお、透明性を有する耐衝撃性樹脂組成物の場合、グラフト共重合体(B)中のゴム状重合体の割合は、得られる樹脂組成物の機械的強度、色調および成形性の観点から5~80重量部が好ましく、より好ましくは20~70重量部である。ゴム状重合体以外の各単量体の使用割合は、芳香族ビニル系単量体5~70重量%、シアン化ビニル系単量体0~35重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体30~95重量%およびこれらと共重合可能なその他のビニル系単量体0~50重量%が好ましく、より好ましくは芳香族ビニル系単量体5~55重量%、シアン化ビニル系単量体0~25重量%である。

【0031】グラフト共重合体(B)は乳化重合で製造されることが好ましい。通常乳化重合はゴム状重合体ラテックスの存在下に単量体混合物を乳化グラフト重合する。この乳化グラフト重合に用いられる乳化剤に特に制限はなく、各種の界面活性剤が使用できるが、カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型などのアニオン系界面活性剤が特に好ましく使用される。このような乳化剤の具体例としては、カプリル酸塩、カプリン酸塩、ラウリル酸塩、ミステリン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、ロジン酸塩、ベヘン酸塩、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、その他高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニールエーテルジスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンラウリル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。ここでいう塩とはアルカリ金属塩、アンモニウム塩などであり、アルカリ金属塩の具体例としてはカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、などが挙げられる。これらの乳化剤は、1種または2種以上を併用して使用される。

【0032】また、これら乳化グラフト重合で使用可能な開始剤および連鎖移動剤としては、前記ビニル系共重

合体(A)の製造であげた開始剤および連鎖移動剤が挙げられ、開始剤はレドックス系でも使用される。

【0033】乳化グラフト重合で製造されたグラフト共重合体(B)ラテックスは、次に凝固剤を添加してを凝固してグラフト共重合体(B)を回収する。凝固剤としては酸または水溶性塩が用いられ、その具体例として、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウムなどが挙げられる。これらの凝固剤は1種または2種以上の混合物で使用される。

【0034】本発明では、グラフト共重合体(B)をビニル系共重合体(A)に混合するときの水分率は5重量%以上60重量%以下である必要がある。好ましくは10重量%以上50重量%以下である。

【0035】ここで水分率はグラフト共重合体(B)を80℃・真空乾燥4時間後の乾燥重量を秤量して、下記式により得られる。水分率(重量%)=[乾燥前の重量(g)-乾燥後の重量(g)]/[乾燥後の重量(g)]*100水分率が60重量%を越えた場合、押出し装置で水を安定して除去することが困難となり、その結果未反応単量体を効果的に除去することができなくなり、強度が低下することになる。また、5重量%未満でも樹脂中の未反応単量体を十分除去することができなくなり、色調や衝撃強度にも悪影響を及ぼす。水分率5重量%以上60重量%以下とすることで、樹脂組成物の未反応単量体を効果的に除去し、2000ppm以下とすることが可能になり、耐衝撃性等が優れた樹脂組成物とすることができる。

【0036】グラフト重合体の水分調整方法には特に制限はない。凝固した後に布等で添加前に滷過してもよい。また、遠心脱水装置を用いて水分率を下げてよい。押出し装置にグラフト共重合体(B)を供給する連続添加装置に液状物を通過させる溝・穴あるいは間隙およびベント孔を設けて、押出し装置に供給する前に水分を除去し、水分率を低くしてもよいが、熔融状態のビニル系共重合体(A)と混合する直前に水分率を上記範囲に調整する必要がある。

【0037】本発明ではビニル系共重合体(A)に特定の範囲の含水状態のグラフト共重合体(B)を添加し、混合する必要があり、それによって初めて未反応単量体が少なく、色調、耐衝撃性等の優れた樹脂組成物が得られる。またその際、熔融状態にあるビニル系共重合体(A)10~95重量部に対してグラフト共重合体(B)を90~5重量部(乾燥重量換算)を添加することが必要である。好ましくはビニル系共重合体(A)30~95重量部にグラフト共重合体(B)を70~5重量部(乾燥重量換算)である。

【0038】グラフト共重合体(B)が5重量部未満であると樹脂組成物が耐衝撃性に劣り、未反応単量体の残

存量も多くなる。一方、90重量部を超えると、樹脂組成物の色調等が低下し、物性バランスが悪くなる。

【0039】この際のグラフト共重合体(B)の添加は、ビニル系共重合体(A)の(塊状)重合プロセスの脱モノマー工程中もしくは脱モノマー工程以降で未反応単量体量が10重量%以下、より好ましくは5重量%以下になった点で行うと、その後の単量体を除去する操作中にゴム成分が熱履歴により劣化せず、本発明の特徴である色調、耐衝撃性などがさらに良好となるので好ましい。また本発明においては、ビニル系共重合体(A)にグラフト共重合体(B)を連続的に添加した後の混合は、溶融混合することが耐衝撃性などの物性を十分に発現させるためにも好ましい。

【0040】グラフト共重合体(B)の添加方法には特に制限はなく、任意の方法で添加することが可能である。通常、各種のフィーダー類、例えばベルト式フィーダー、スクリュウ式フィーダーを使用して、単軸押出機および二軸押出機に定量添加する方法が好ましく用いられる。また、連続添加装置は加熱装置を有してグラフト共重合体(B)を半溶融もしくは溶融状態で添加すると混合状態が良くなり好ましい。この目的には加熱装置を有している押出機などを使用することができる。

【0041】この連続添加装置は、スクリュウ、シリンダー、スクリュウ駆動部からなり、シリンダーは加熱・冷却能力を有していることが好ましい。

【0042】そしてシリンダーは液状物は通過させるが大部分の固形分は通過させない溝・穴あるいは間隙、及び/または1つ以上のベント孔を有するものであり、単軸押出機でも2軸押出機でもよい。本押出し装置に含水グラフト共重合体(B)を供給し、スクリュウの回転により圧縮して大部分の水をシリンダー前半部(供給側)の溝・穴あるいは間隙から排出させ、及び/またはシリンダーの加熱域で水分および揮発分をベント孔より除去することもできる。

【0043】ベント孔は常圧のままでもあるいは減圧にひいてもどのような形態でも良く、さらに2つ以上のベント孔で加圧・常圧・減圧等を併用しても良い。

【0044】また、グラフト共重合体(B)の持ち込み水分を脱モノマー機で加熱脱水すると除去される水分が残留単量体を同伴するため、未反応単量体量の低減に大きな効果がある。また、ポンプ等で別添加に比べ、水分が均一に分散している含水グラフト共重合体(B)を用いると、溶融ポリマに十分に混合・分散されるため、未反応単量体の効率的な除去及び耐衝撃性などの物理特性の維持の点で優れている。

【0045】本発明においては、さらに必要に応じてフェノール系、リン系、イオウ系などの各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの耐候剤、帯電防止剤、エチレンビスステアリアルアミド、金属石ケンなどの滑剤、可塑剤、着色剤、充填剤、ガラス繊維、カーボン

繊維などの補強材、難燃剤などを配合することも可能である。

【0046】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例で用いた%および部は各々重量%および重量部を示す。また、ベレットのYI値はスガ試験機(株)製色差計を用いてイエローネス・インデックス(YI値)を測定した。また、アイゾット衝撃強度はASTM-D256、引張り強度はASTM-D638にしたがって測定した。未反応単量体含有量の定量はガスクロマトグラフィにより測定した。また、屈折率は測定するサンプルに1-ブロモナフタレンを少量滴下し、アップ屈折計を用いて屈折率を測定した(光源:ナトリウムランプD線、測定温度:20℃)。透明性(ヘイズ値)は80℃熱風乾燥機中で3時間乾燥した樹脂組成物のベレットを、シリンダー温度250℃に設定した東芝(株)製IS50A成形機内に充填し、即時に成形した角板成形品(厚さ3mm)のヘイズ値[%]を東洋精機(株)製直読ヘイズメーターを使用して測定した。

【0047】参考例1(グラフト共重合体の製造法)

ポリブタジエンラテックス(ゴム粒子系0.3μm、ゲル含量85%)50部(固形分換算)、純水200部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄(0.01部)およびリン酸ナトリウム0.1部を反応容器に仕込み、窒素置換後65℃に温調し、攪拌下スチレン35部、アクリロニトリル15部およびn-ドデシルメルカプタン0.3部の混合物を4時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、乳化剤であるラウリン酸ナトリウム2.5部および純水25部の混合物を5時間かけて連続滴下し、滴下終了後さらに1時間保持して重合を終了させた。

【0048】重合を終了したラテックスを1.5%硫酸で凝固し、次いでアルカリで中和、洗浄、遠心分離して、グラフト共重合体ケーキ(B-1)を調整した。得られたグラフト共重合体ケーキ(B-1)の、グラフト率は45%であった。サンプルの乾燥減量から求めた水分率は25%であった。

【0049】ここで得た(B-1)を熱風乾燥し、水分率0.5%の(B-2)を、また、(B-1)に水を添加してブレンドし水分率65%の(B-3)を調整した。

【0050】参考例2~8(グラフト共重合体の製造法)

参考例1と同様にして、表1、2に示したゴム状重合体の存在下にスチレンおよび他のビニル系単量体との混合物を重合して表1、2に示した組成を有するグラフト共重合体ケーキ(B-4~9、12)を製造した。なお表

1、2中のPBDとは参考例1で使用したのと同じポリブタジエンゴムを表す。(B-9)を熱風乾燥し、水分率0.5%の(B-10)を、また、(B-9)に水を

添加してブレンドし水分率65%の(B-11)を調製した。

【表1】

参考例	グラフト 共重合体 (B)	グラフト共重合体組成 (重量%)					グラフト率 (重量%)	水分率 〈湿重基準〉 (重量%)
		ゴム状重合体		ビニル系単量体				
		ゴム種	含有量	スチレン	アクリロニトリル	N-フェニルマレイミド		
1	B-1	PBD	50	35	15	0	45	25
	B-2							0.5
	B-3							65
2	B-4	PBD	45	26	12	17	58	25
3	B-5	PBD	60	40	0	0	20	25
4	B-6	PBD	23.3	55	21.7	0	60	25
5	B-7	PBD	10	90	0	0	80	25
6	B-8	PBD	10	83	27	0	90	25

【表2】

参考例	共重合体 No.	ゴム質重合体			ビニル系単量体(wt%)					グラフト率 (重量%)	水分率 (重量%)
		ゴム種	屈折率	含有量 (wt%)	スチレン	アクリロニトリル	メタクリロニトリル	屈折率	η_{sp}/c (dl/g)		
7	B-9	PBD	1.52	50	11.5	4.0	34.5	1.52	0.25	45	25
	B-10										0.5
	B-11										65
	B-12										25
8	B-12	PBD	1.52	45	12.8	4.4	38.0	1.52	0.34	50	25

【0051】実施例1

ヘリカルリボン翼を有する完全混合タイプの反応槽と予熱機、脱モノマー機および脱モノマー機の先端から1/3長のバレル部にタンデムに接続した、加熱装置を有する2軸押出機型フィーダーからなる連続式塊状重合装置を用い、スチレン70部、アクリロニトリル30部およびn-オクチルメルカプタン0.15部からなる単量体混合物を150kg/hで連続的に供給し連続塊状重合させた。

【0052】重合槽出のポリマーの重合率は、75~76%の間で制御して運転した。重合反応混合物は、単軸

押出機型脱モノマー機により未反応の単量体をベント口より減圧蒸発回収し脱モノマー機の先端より1/3の所で見掛け上の重合率が99%以上に上昇した。このスチレン/アクリロニトリル共重合体に2軸押出機型フィーダーよりフェノール系の安定剤であるトープチルヒドロキシルエン0.15kg/hおよびリン系の安定剤であるトリ(ノニルフェニル)ホスファイト0.15kg/hと共に参考例1で製造したグラフト共重合体ケーキ(B-1)を87kg/hの速度で連続的に供給し、前記脱モノマー機でスチレン/アクリロニトリル共重合体と熔融混練した後、ストランド状に吐出させカッターに

よりスチレン系樹脂組成物ペレットを得た。得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表3に示した。

【0053】実施例2～8

参考例2～6で製造したグラフト共重合体ケーキ（B-4～8）を表3に示した条件で供給し、実施例1と同様に製造した。

【0054】得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表2に示した。表3からわかるとおり、本発明の方法によ

り製造したスチレン系樹脂組成物は色調、物性ともに優れたものであった。

【0055】比較例1～4

参考例1で製造したグラフト共重合体ケーキ（B-1～3）を表3に示した条件で供給し、実施例1と同様に製造した。得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表3に示した。

【表3】

た。表3からわかるとおり、本発明の方法によ

【表3】

	共重合体(A)				グラフト共重合体(B)						ペレット YI	機械的強度		未反応 単量体 含有量 (対樹脂) ppm
	組成			供給量 kg/h	部数 部	種類	供給量 kg/h	部数 部	含水率 %	7/8割 衝撃 強度 J/m		引張り 強度 MPa		
	スチレン	アクリロ ニトリル	N-ブチ ルメタ クリル											
実施例1	70	30	0	135	67	B-1	87	33	25	22	250	40	780	
比較例1	70	30	0	135	68	B-2	65	32	0.5	×30	120	39	1630	
比較例2	70	30	0	135	70	B-3	163	30	65	19	110	×12	×2120	
実施例2	70	30	0	135	73	B-4	65	27	25	25	150	45	820	
実施例3	70	30	0	135	73	B-5	65	27	25	20	120	45	750	
実施例4	70	30	0	135	73	B-6	65	27	25	19	110	45	690	
実施例5	70	30	0	135	73	B-7	65	27	25	17	80	46	750	
実施例6	70	30	0	135	73	B-8	65	27	25	18	100	46	620	
実施例7	100	0	0	135	73	B-5	65	27	25	20	150	44	690	
実施例8	49	21	33	102	68	B-1	65	32	25	22	170	44	970	
比較例3	70	30	0	135	97	B-1	5	3	25	20	×30	58	×2880	
比較例4	70	30	0	8	8	B-1	122	92	25	×38	440	×10	1320	

備考：×：問題あり

【0056】実施例9～10、比較例5～6

参考例7～8で製造したグラフト共重合体ケーキ（B-9～12）を表4に示した条件で供給し、実施例1と同様に製造した。

【0057】得られたスチレン系樹脂組成物の特性を表

4に示した。表4からわかるとおり、本発明の方法により製造したスチレン系樹脂組成物は色調、物性、透明性ともに優れたものであった。

【表4】

	(共) 重合体 (A)						グラフト重合体 (B)						樹脂特性				
	組 成 (wt%)			供給 量 kg/時	部数	η_{sp}/c (dl/g)	屈折 率	種類	供給 量 kg/時	部数	含水 率 %	pH (X)	ペレット YI	衝撃 強さ J/m	引張 強度 MPa	残存 水分 %	
	スチレン	アクリロ ニトリル	メタ クリル														
実施例 9	23.0	8.0	69.0	150	86.7	0.45	1.52	B-9	94	33.3	25	9	8	205	47	800	
実施例 10	23.0	8.0	69.0	150	86.7	0.45	1.52	B-12	94	33.3	25	10	9	196	49	850	
比較例 5	23.0	8.0	69.0	150	86.7	0.45	1.52	B-10	75	33.3	0.5	10	15	137	48	X2870	
比較例 6	23.0	8.0	69.0	150	86.7	0.45	1.52	B-11	124	33.3	65	9	10	108	37	X2410	

備考: X: 問題あり

【0058】実施例 11~12

実施例 1 の製造方法のうち、グラフト重合体ケーキを連続添加する 2 軸押出機にスリットバレルを設置したものを使用し、その他は同じ設備で表 5 に示した条件で実施した。表 5 中の脱水量は、スリットバレルから排出さ

れる水を定量し、脱水量 (kg/h) として記した。また、残存水分率は、以下の式によって算出される、アクリロニトリル/スチレン重合体と熔融混練するときに持ち込まれる水分率を示している。

【表 5】

	共重合体 (A)				グラフト共重合体 (B)							ペレット YI —	機械的強度		未反応 単量体 含有量 (対樹脂) ppm
	組成		供給量 kg/時	部数 部	供給原料			脱水量 kg/h	残存 水分率 %	7/グ ラフト 衝撃 強度 J/m	引張 強度 MPa				
	スチレン	アクリロ ニトリル			種類	供給量 kg/h	水分率 %						部数 部		
実施例 11	70	30	135	70	B-1	77	25	30	12	11	21	245	40	800	
実施例 12	70	30	135	70	B-3	163	65	30	76	34	19	250	41	760	

【式 1】

$$\text{残存水分率 (\%)} = \frac{[\text{供給量 (kg/h)} \times \text{水分率 (\%)} / 100 - \text{脱水量 (kg/h)}]}{[\text{供給量 (kg/h)} - \text{脱水量 (kg/h)}]} \times 100$$

【0059】

【発明の効果】実施例 1~8、11、12 は色調、物性、未反応単量体含有量ともに優れたものであった。また、実施例 9~10 は色調、物性、未反応単量体含有量、透明に優れたものであった。

【0060】これに対し、比較例 1、5 はペレット色調が悪く、比較例 2、6 はグラフト重合体 (B-3、11) の持ち込み水分が多いため、安定な生産ができず、結果的に物性等が安定しなかった。また、比較例 4 は色調、物性バランスが悪く好ましくなかった。